

**(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)**

**(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international**



(43) Date de la publication internationale
16 janvier 2003 (16.01.2003)

PCT

**(10) Numéro de publication internationale
WO 03/004414 A1**

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C01F 11/18, C08K 3/26

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :
SOLVAY (SOCIÉTÉ ANONYME) [BE/BE]; Rue du
Prince Albert 33, B-1050 Bruxelles (BE).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP02/07490

(72) Inventeurs; et

(22) Date de dépôt international : 2 juillet 2002 (02.07.2002)

Claude [BE/BE]; Avenue du Trianon 7, B-1380 Lasne (BE). **CAVALIER, Karine** [FR/FR]; Rue Lavoisier 1, F-13200 Arles (FR). **SY, Didier** [FR/FR]; Rue de la Victoire 5, F-13129 Salin de Giraud (FR). **ROSA, Roberto** [IT/IT]; Via Roma, 55, I-21020 Ranco (IT).

(25) Langue de dépôt : français

(74) **Mandataires :** DUFRASNE, Eugène etc.; Solvay (Société Anonyme), Département de la Propriété Intellectuelle Rue de Ransbeek 310, B-1120 Bruxelles (BE).

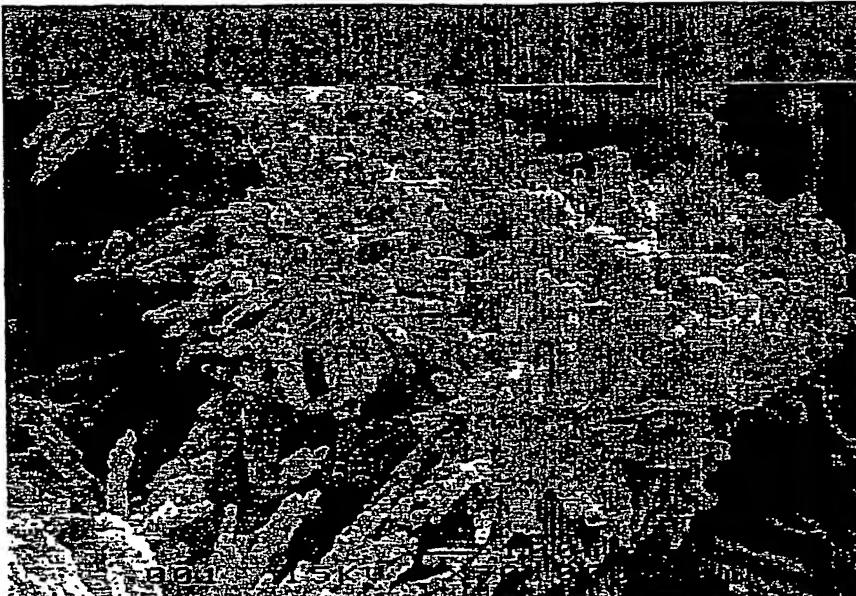
(30) Données relatives à la priorité : 01/08909 4 juillet 2001 (04.07.2001) FR

(74) Mandataires : DUFRASNE, Eugène etc.; Solvay (Société Anonyme), Département de la Propriété Intellectuelle
Rue de Ransbeek 310, B-1120 Bruxelles (BE).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR OBTAINING PRECIPITATED CALCIUM CARBONATE PARTICLES OF NANOMETRIC SCALE STRUCTURE

(54) Titre : PROCEDE POUR L'OBTENTION DE PARTICULES DE CARBONATE DE CALCIUM PRECIPITE STRUCTUREES A L'ECHELLE NANOMETRIQUE



WO 03/004414 A1

(57) Abstract: The invention concerns a method for obtaining precipitated calcium carbonate particles, of nanometric scale structure by carbonation of lime slurry in the presence of a crystallization controlling agent selected among the following: polyaspartic acid, sodium dioctylsulphosuccinate, polyacrylic acid whereof the molecular weight ranges between 500 and 15000 and citric acid. When the crystallization controlling agent is citric acid, its concentration in the lime slurry ranges between 5 and 15 %.

[Suite sur la page suivante]

BEST AVAILABLE COPY



- (81) **États désignés (national) :** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) **États désignés (régional) :** brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii)) pour la désignation suivante US
 - relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii)) pour la désignation suivante US
 - relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii)) pour la désignation suivante US
 - relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii)) pour la désignation suivante US
 - relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii)) pour les désignations suivantes AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW,

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) **Abrégé :** Procédé pour l'obtention de particules de carbonate de calcium précipité, structurées à l'échelle nanométrique par carbonatation de lait de chaux en présence d'un contrôleur de cristallisation sélectionné parmi la liste suivante : l'acide polyaspartique, le diocylsulfosuccinate de sodium, l'acide polyacrylique dont le poids moléculaire est compris entre 500 et 15000 et l'acide citrique. Lorsque le contrôleur de cristallisation est de l'acide citrique, sa concentration dans le lait de chaux est comprise entre 5 et 15%.

- 1 -

Procédé pour l'obtention de particules de carbonate de calcium précipité structurées à l'échelle nanométrique

La présente invention concerne un procédé pour l'obtention de particules de carbonate de calcium précipité structurées à l'échelle nanométrique.

5 Les particules de carbonate de calcium précipité par carbonatation de lait de chaux, grâce à leur grande pureté, conviennent bien comme matière de charge, notamment dans les papiers et les matières plastiques. Ces applications requièrent également des particules très fines.

10 Il est connu (WO 99/51691) de produire du carbonate de calcium calcitique précipité par carbonatation de lait de chaux en présence de composés organiques solubles tels que de l'acide citrique, en très faible concentration, de l'ordre de 0.1%. Cependant, les particules de calcite obtenues sont trop grosses pour être utilisées efficacement comme matière de charge dans les matières plastiques.

15 Dans le brevet US 4157379 on décrit des particules fibreuses, structurées à l'échelle nanométrique, de carbonate de calcium précipité constituées de l'agglomération en chaîne de corpuscules primaires ayant un diamètre moyen compris entre 10 et 100nm.

20 Toutefois, ces particules nécessitent une carbonatation complexe en deux étapes du lait de chaux ; dans la première on ajoute un agent chélatant au lait de chaux pour former une suspension colloïdale ; cette dernière est ensuite carbonatée en présence d'un autre additif, un sel métallique soluble, le tout sous pH contrôlé.

25 La présente invention vise à obtenir de manière simple, en une seule étape, des particules de carbonate de calcium précipité ayant une structure nanométrique. La présente invention vise également à produire de telles particules possédant en outre des morphologies particulières.

En conséquence, l'invention concerne un procédé pour l'obtention de particules de carbonate de calcium précipité, structurées à l'échelle nanométrique, par carbonatation de lait de chaux, se caractérisant en ce que la 30 carbonatation est effectuée en présence d'un contrôleur de cristallisation sélectionné parmi la liste suivante : l'acide citrique dans une concentration comprise entre 5 et 15%, l'acide polyacrylique de le poids moléculaire compris entre 500 et 15000, le dioctylsulfosuccinate de sodium et l'acide polyaspartique.

35 Par particule, on entend une entité physiquement et chimiquement autonome. Selon l'invention, les particules sont structurées à l'échelle

- 2 -

nanométrique. Cela signifie qu'elles sont constituées d'un ou plusieurs éléments distincts, apparents à l'échelle nanométrique, possédant une dimension caractéristique à cette échelle nanométrique. En particulier, cette dimension caractéristique est, en moyenne, inférieure à 100nm. De manière particulièrement préférée, elle est en moyenne comprise entre 1 et 50nm. Lorsque la particule structurée à l'échelle nanométrique comprend plusieurs éléments, ceux ci sont associés pour former un tout solidaire. Ces éléments constitutifs peuvent être par exemple des nanoplaques ou des nanofibres. Dans le cas des nanoplaques, la dimension caractéristique est leur épaisseur ; dans le cas des nanofibres, la dimension caractéristique est leur diamètre.

Dans le procédé, objet de l'invention, on procède à la carbonatation de lait de chaux. A cette fin, la concentration du lait de chaux peut valoir de 3 à 200g/l d'hydroxyde de calcium. Avantageusement, cette concentration vaut au moins 25g/l. On recommande qu'elle n'excède pas 75g/l. Au moment de sa carbonatation, le lait de chaux peut avoir des températures variant de 0 à 80°C. On préfère que la température ne soit pas inférieure à 5°C. Il est d'autre part préférable qu'elle n'excède pas 30°C. La carbonatation du lait de chaux se fait par réaction de ce dernier avec du gaz carbonique. Du gaz carbonique possédant une concentration en dioxyde de carbone variant de 3 à 100% a pu être utilisé avec succès. Toutefois, on préfère utiliser du gaz carbonique dont la concentration est comprise entre 10 et 60%. La concentration est avantageusement d'au moins 25%. On préfère plus particulièrement qu'elle ne dépasse pas 30%.

Selon l'invention, les particules de carbonate de calcium, qui sont de préférence sous forme de calcite, sont obtenues par carbonatation de lait de chaux en présence d'un contrôleur de cristallisation. L'expression « contrôleur de cristallisation » est entendue au sens fonctionnel large. En effet, la fonction du contrôleur de cristallisation est de modifier l'interaction entre les phases solide, liquide et gazeuse en présence, lors de la nucléation et/ou de la croissance des germes cristallins de carbonate de calcium, de manière à contrôler la morphologie cristalline obtenue.

Un nombre important de substances sont réputées posséder de telles propriétés, à des niveaux d'intensité divers. Toutefois, on a observé que certaines d'entre elles, en nombre très limité, lorsqu'elles sont introduites dans le lait de chaux, provoquent l'apparition de carbonate de calcium structuré à l'échelle nanométrique de manière simple et reproductible. Sans vouloir être lié par une explication théorique, l'inventeur pense que ces additifs particuliers ont une double action : action chimique et action structurante. L'action chimique a lieu

- 3 -

avant la réaction de carbonatation et l'action structurante pendant la réaction de carbonatation. En effet les additifs peuvent aussi bien modifier le milieu pré-réactionnel (modification du pH, de la concentration en ions Ca²⁺ dans le milieu, de la sursaturation, ...), que jouer leur rôle en cours de réaction. Certains 5 contrôleurs de cristallisation organiques, grâce à leur structure macromoléculaire, peuvent modifier la nucléation et/ou ralentir la croissance de certaines faces cristallines du carbonate de calcium. D'autre part, certains additifs contrôleurs de cristallisation organiques favorisent également l'association de germes cristallins nanométriques pour former des structures organisées. Enfin ces additifs peuvent 10 modifier la structure des cristaux de Ca(OH)₂ en suspension, qui servent alors de promoteurs aux particules structurées à l'échelle nanométrique, objet de l'invention.

On a observé que, de manière générale, pour obtenir les particules de carbonate de calcium structurées à l'échelle nanométrique selon l'invention, la 15 carbonatation du lait de chaux est avantageusement réalisée en présence de quantités substantielles de contrôleur de cristallisation. Il est apparu que les concentrations optimum en contrôleur de cristallisation dépendent de la concentration du lait de chaux. En général, des concentrations en additif supérieures à 1% sont recommandées. Les pourcentages sont mesurés par rapport 20 au poids de carbonate de calcium produit. Ils peuvent être facilement convertis relativement au poids d'hydroxyde de calcium initialement en solution en utilisant les règles de stoechiométrie. On préfère des concentrations d'au moins 2%. Il est sans intérêt supplémentaire que la concentration dépasse 20%.

Le produit obtenu à l'issue de la carbonatation du lait de chaux doit être 25 séché. Le séchage peut par exemple être réalisé en étuve, par pulvérisation dans un courant d'air chaud (« spray drying ») ou par l'action de rayonnement, par exemple infrarouge (« épiradiateur »).

Dans certains cas, il peut être avantageux que les particules structurées à l'échelle nanométrique soient enrobées par une couche de matière organique. 30 Cela peut être le cas lorsque ces particules sont utilisées comme charge, notamment dans des matières plastiques. La couche de matière organique enrobante peut être constituée, par exemple, d'acides gras, saturés ou insaturés, la longueur de la chaîne carbonée pouvant varier de 2 à 22 atomes de carbone, des acides gras dont les chaînes comprennent de 16 à 18 atomes de carbone étant 35 préférés. La couche enrobante peut aussi être constituée d'alkylsulfosuccinates, notamment de dioctylsulfosuccinate de sodium. Enfin, et toujours à titre d'exemple, on a également obtenu des résultats intéressants lorsque la couche enrobante est de l'acide aminocaproïque.

- 4 -

Selon l'invention, le contrôleur de cristallisation est sélectionné parmi : l'acide citrique, l'acide polyacrylique, le dioctylsulfosuccinate de sodium et l'acide polyaspartique.

Dans une première variante d'exécution de l'invention, le contrôleur de cristallisation est de l'acide citrique. L'acide citrique peut selon les cas être partiellement estérifié ou se présenter sous la forme de citrate ou de phosphocitrate. L'acide citrique est néanmoins préféré. Il peut être introduit avant ou pendant l'étape de précipitation. On a observé que les particules de carbonate de calcium structurées à l'échelle nanométrique sont obtenues lorsque l'acide citrique est introduit en concentration comprise entre 5 et 15%, les pourcentages étant calculés relativement au poids de carbonate de calcium obtenu. De manière préférée cette concentration est supérieure à 7%. Il est particulièrement préféré qu'elle reste en deçà de 12%!

On a également observé que, dans cette première variante d'exécution de l'invention, des températures de carbonatation basses sont préférables. Dans un mode de réalisation préféré de cette variante, les températures de début de carbonatation ne dépassent pas 10°C. Il est toutefois préférable de ne pas descendre en dessous de 4°C. Les températures entre 5 et 8°C sont particulièrement préférées. Il est à noter que, selon les dispositifs utilisés, les températures de fin de carbonatation peuvent différer de manière plus ou moins importante des températures de début de carbonatation.

Il est aussi apparu que les particules structurées à l'échelle nanométrique selon cette première variante de l'invention peuvent avoir une surface spécifique très élevée. Dans un mode d'exécution préféré de cette variante, les particules structurées à l'échelle nanométrique ont une surface spécifique supérieure à 70m²/g. Les surfaces spécifiques sont mesurées par la technique BET, décrite dans la norme ISO 9277. Dans ce mode d'exécution, on recommande que le séchage soit effectué par rayonnement, par exemple infrarouge.

Dans une seconde variante d'exécution de l'invention, le contrôleur de cristallisation est de l'acide polyacrylique. L'acide polyacrylique peut aussi se présenter sous la forme de sel, par exemple de sel de sodium. Conformément à l'invention, il est apparu que le poids moléculaire du polyacrylate de sodium est critique et est compris entre 500 et 15000. De manière préférée, ce poids moléculaire est compris entre 700 et 4000. Il est particulièrement préféré qu'il soit inférieur à 2000. Des valeurs supérieures à 1000 sont également apparues les plus préférées.

Dans cette variante d'exécution selon laquelle le contrôleur de cristallisation est de l'acide polyacrylique, il est avantageux que la température

- 5 -

de début de carbonatation soit supérieure à 10°C. Préférentiellement, elle est supérieure à 14°C. Il est toutefois recommandé de ne pas dépasser 25°C. Des valeurs comprises entre 15 et 20°C sont les plus avantageuses. D'autre part, on préfère que la concentration du lait de chaux en polyacrylate de sodium soit 5 supérieure à 1%. Il est souhaitable que la concentration reste en deçà de 10%. Des valeurs de concentration variant de 2 à 5% sont plus préférées.

Dans une troisième variante d'exécution de l'invention, le contrôleur de cristallisation est du dioctylsulfosuccinate de sodium. La concentration du lait de chaux en dioctylsulfosuccinate est avantageusement supérieure à 5%. Des 10 concentrations supérieures à 15% sont toutefois à éviter, des valeurs comprises entre 8 et 12% étant préférées. Lorsque le contrôleur de cristallisation est du dioctylsulfosuccinate de sodium, il est également avantageux que la température de début de carbonatation soit supérieure à 10°C. Préférentiellement, elle est supérieure à 14°C. On veillera également à ne pas dépasser 25°C, des valeurs 15 comprises entre 15 et 20°C étant les plus avantageuses.

Selon cette troisième variante d'exécution, il est apparu avantageux de diminuer le débit de gaz au cours de la carbonatation.

Cette troisième variante présente en outre l'avantage que l'enrobage des particules nanométriques n'est en général pas nécessaire, puisque du 20 dioctylsulfosuccinate de sodium a été introduit lors de la carbonatation.

Dans une dernière variante d'exécution de l'invention, qui est avantageuse, le contrôleur de cristallisation est de l'acide polyaspartique. L'acide polyaspartique se présente avantageusement sous forme de sel, notamment de sel de sodium de l'acide polyaspartique. Selon cette variante, qui est préférée, des 25 concentrations de lait de chaux en acide polyaspartique supérieures à 1% peuvent suffire. Il est souhaitable que cette concentration ne dépasse pas 5%. De manière avantageuse, elle vaut au moins 2%. On préfère qu'elle ne dépasse pas 4%. La température de début de carbonatation est avantageusement supérieure à 10°C. Préférentiellement, elle est supérieure à 14°C. Des valeurs supérieures à 20°C 30 sont cependant à éviter.

L'invention concerne également les particules de carbonate de calcium obtenues par le procédé selon l'invention.

Dans un mode de réalisation avantageux de l'invention, les particules de carbonate de calcium précipité structurées à l'échelle nanométrique obtenues par 35 le procédé selon l'invention sont constituées d'au moins une nanofibre.

Une nanofibre est une entité allongée, dont le diamètre est à l'échelle nanométrique, de préférence inférieur à 50 nm. Il reste néanmoins avantageusement supérieur à 1 nm. La longueur de la nanofibre est telle que le

- 6 -

rapport longueur/diamètre dépasse 5. Des rapports longueur/diamètre supérieurs à 100 sont rares. On préfère qu'ils restent inférieurs à 20. Dans certains cas, les nanofibres sont rectilignes. Cependant, celles ayant un rapport longueur/diamètre important sont fréquemment courbées.

5 Sans vouloir être lié par une explication théorique, l'inventeur pense que les nanofibres résultent de la juxtaposition bout à bout de petits grains similaires, approximativement sphériques, ayant un diamètre proche de celui de la nanofibre.

10 Dans certaines conditions expérimentales, les petits grains perdent leur individualité, pour former une nanofibre qui apparaît homogène et régulière, par exemple sur des clichés de microscopie électronique, quel qu'en soit le grossissement. Dans d'autres conditions expérimentales, les petits grains gardent leur individualité et restent visibles, par exemple sur des clichés de microscopie électronique. La nanofibre a alors l'aspect d'un « nanochapelet ».

15 Dans une variante de ce mode de réalisation de l'invention, la structure nanofibre est du type nanochapelet.

Des nanochapelets ayant un diamètre compris entre 10 et 30 nm et une longueur comprise entre 350 et 750nm sont avantageux.

20 Les particules selon l'invention peuvent n'être constituées que d'une nanofibre, qui est alors elle-même autonome.

Dans le cas où les particules sont constituées de plusieurs nanofibres associées, celles-ci peuvent s'associer de manière quelconque. En général, et surtout lorsqu'elles ont un rapport longueur/diamètre très important, elles sont imbriquées les unes par rapport aux autres de manière désordonnée.

25 Toutefois, on a observé que des nanofibres, qu'elles soient ou non du type nanochapelets, peuvent aussi s'associer parallèlement les unes aux autres, d'une manière organisée surprenante. La structure formée ressemble alors à un « fagot » de nanofibres, tel que décrit ci-après.

30 Dans un autre mode de réalisation avantageux de l'invention, les particules de carbonate de calcium précipité structurées à l'échelle nanométrique obtenues par le procédé selon l'invention sont constituées d'au moins une nanoplaque.

Les nanoplaques ont une épaisseur à l'échelle nanométrique, avantageusement supérieure à 20nm. Des épaisseurs comprises entre 20 et 50nm sont préférées. Les nanoplaques ont un rapport diamètre/épaisseur supérieur ou égal à 5. Ce rapport dépasse rarement 100. De préférence ce rapport est inférieur à 10.

35 Les particules selon l'invention peuvent n'être constituées que d'une nanoplaque, qui est alors elle-même autonome.

- 7 -

Dans le cas où les particules sont constituées de plusieurs nanoplaques associées, on a observé que ces nanoplaques peuvent s'associer de manière originale et avantageuse en se superposant pour former des « accordéons de nanoplaques ».

5 L'invention concerne dès lors également des particules de carbonate de calcium précipité structurées à l'échelle nanométrique se caractérisant en ce qu'elles sont constituées de nanoplaques associées en accordéons.

La longueur des accordéons est avantageusement supérieure à 200nm. Il est préférable qu'elle reste inférieure à 1500nm.

10 Pour obtenir des particules de carbonate de calcium précipité, structurées à l'échelle nanométrique et constituées de nanoplaques organisées en accordéons, on peut procéder notamment selon le procédé susmentionné. Dans ce cas, il est avantageux de procéder par carbonatation de lait de chaux en présence de dioctylsulfosuccinate de sodium, assurant la fonction de contrôleur de 15 cristallisation.

L'invention concerne également des particules de carbonate de calcium précipité structurées à l'échelle nanométrique se caractérisant en ce qu'elles sont constituées de nanofibres associées en fagots.

20 Les fagots sont composés en général de plusieurs dizaines de nanofibres similaires. Ce nombre est de préférence supérieur à 100. Des fagots contenant plus de 10.000 nanofibres sont exceptionnels.

25 Le diamètre des fagots, qui dépend évidemment du nombre de nanofibres qu'il contient, est de préférence supérieur à 50nm. Des fagots ayant un diamètre compris entre 100 et 500 nm sont avantageux. La longueur des fagots dépend de la longueur des nanofibres dont ils sont constitués mais aussi de la manière selon laquelle elles sont associées : dans certains cas, la longueur du fagot peut être proche de celle des nanofibres. En général pourtant, certaines nanofibres dépassent les autres et la longueur du fagot est supérieure à celle des fibres. Des fagots dont la longueur est comprise entre 500 et 1500 nm sont préférés.

30 Pour obtenir des particules de carbonate de calcium précipité, structurées à l'échelle nanométrique et constituées de nanofibres organisées en fagots, on peut procéder notamment selon le procédé susmentionné. Dans ce cas, il est avantageux de procéder par carbonatation de lait de chaux en présence d'un contrôleur de cristallisation sélectionné parmi l'acide polyaspartique, l'acide citrique ou l'acide polyacrylique.

35 L'acide polyacrylique est préféré.

Lorsque le contrôleur de cristallisation est de l'acide polyacrylique, il est recommandé d'augmenter la concentration en acide polyacrylique lorsque la

concentration du lait de chaux en hydroxyde de calcium est plus élevée. On a également observé que l'utilisation de l'acide polyacrylique provoque l'apparition de fagots ayant un diamètre plus important que ceux obtenus avec d'autres additifs.

5 Les particules structurées à l'échelle nanométrique selon l'invention sont avantageusement utilisées comme matière de charge, par exemple dans du papier ou de la matière plastique.

Dans une variante préférée, les particules de carbonate de calcium précipité structurées à l'échelle nanométrique conformes à l'invention sont utilisées 10 comme charge dans de la matière plastique.

Dans cette utilisation, les particules structurées à l'échelle nanométrique améliorent les propriétés mécaniques de la matière plastique. Leur structure nanométrique leur confère en effet un excellent couplage avec la matrice polymérique. Elles peuvent aussi améliorer les propriétés barrière de la matière 15 plastique à divers fluides, liquides ou gaz, grâce à leur surface spécifique très élevée qui exerce un effet d'écran au fluide que l'on désire contenir.

Les figures 1 et 2 sont des clichés de microscopie électronique qui illustrent à titre d'exemple des structures « nanofibre ». Leurs facteurs de grossissement valent respectivement 100.000 et 70.000.

20 La figure 3 est un cliché de microscopie électronique qui illustre un exemple de structure « nanochapelet ». Son facteur de grossissement vaut 70.000.

Les figures 4 et 5 sont des clichés de microscopie électronique qui illustrent à titre d'exemple la même structure « fagot », à des grossissements différents. Leur 25 facteur de grossissement vaut respectivement 40.000 et 100.000.

La figure 6 est un cliché de microscopie électronique qui illustre un exemple de structure « accordéon de nanoplaques ». Son facteur de grossissement vaut 40.000.

30 La figure 7 est un cliché de microscopie électronique qui illustre des particules de carbonate de calcium précipité non conformes à l'invention, qui ne possèdent pas de structure à l'échelle nanométrique. Son facteur de grossissement vaut 10.000.

La description qui suit des exemples présentés à l'appui de l'invention illustre la variété de structures nanométriques qui peuvent être obtenues par un 35 contrôle strict des conditions de carbonatation.

Exemple 1 (conforme à l'invention)

Du lait de chaux dont la concentration, exprimée en g/l de CaCO₃, est de 31, et la température initiale vaut 7,4°C, a été carbonaté par du CO₂ dont la

concentration vaut 28% et le débit $16\text{m}^3/\text{h}$, en présence de 8% (pourcentage relatif au CaCO_3 produit) d'acide citrique. La température en fin de carbonatation s'est élevée à $11,1^\circ\text{C}$. Le carbonate de calcium précipité a ensuite été séché en étuve à 75°C . Le produit obtenu, représenté à la figure 1 s'est avéré structuré à l'échelle nanométrique et constitué de nanofibres ayant un diamètre variant en moyenne entre 10 et 40 nm. La surface spécifique BET du produit a été mesurée à $22 \text{ m}^2/\text{g}$.

Exemple 2 (conforme à l'invention)

On a procédé comme à l'exemple 1, sauf que le carbonate de calcium précipité a été séché par la technique de l'« épiradiateur » à 70°C . La surface spécifique du produit s'est avérée atteindre $98\text{m}^2/\text{g}$. Le produit est illustré sur le cliché de microscopie électronique de la figure 2.

Exemple 3 (non conforme à l'invention)

On a procédé comme à l'exemple 1 sauf que la température de début de carbonatation était de $3,8^\circ\text{C}$ et la concentration du lait de chaux valait 26g/l . Le carbonate de calcium précipité obtenu, illustré sur le cliché de la figure 7, n'était pas structuré à l'échelle nanométrique.

Exemple 4 (conforme à l'invention)

Du lait de chaux dont la concentration, exprimée en g/l de CaCO_3 , est de 35, et la température initiale vaut $16,1^\circ\text{C}$, a été carbonaté par du CO_2 dont la concentration vaut 28% et le débit $16\text{m}^3/\text{h}$, en présence de 2% (pourcentage relatif au CaCO_3 produit) de polyacrylate de sodium. La température en fin de carbonatation s'est élevée à $16,9^\circ\text{C}$. Le carbonate de calcium précipité a ensuite été séché en étuve à 75°C . Le produit obtenu, qui a été enrobé par du dioctylsulfosuccinate de sodium est représenté à la figure 3. Il s'est avéré structuré à l'échelle nanométrique et constitué de nanochapelets, ayant un diamètre variant en moyenne entre 20 et 50 nm. La surface spécifique BET du produit a été mesurée à $50 \text{ m}^2/\text{g}$.

Exemple 5 (conforme à l'invention)

Du lait de chaux dont la concentration, exprimée en g/l de CaCO_3 , est de 25, et la température initiale vaut $15,8^\circ\text{C}$, a été carbonaté par du CO_2 dont la concentration vaut 28% et le débit $16\text{m}^3/\text{h}$; en présence de 2% (pourcentage relatif au CaCO_3 produit) de polyacrylate de sodium. La température en fin de carbonatation s'est élevée à $18,2^\circ\text{C}$. Le carbonate de calcium précipité a ensuite été séché en étuve à 75°C . Le produit obtenu, représenté aux figures 4 et 5, s'est avéré structuré à l'échelle nanométrique et constitué de nanofibres associées en fagot. La surface spécifique a été mesurée à $37\text{m}^2/\text{g}$.

Exemple 6 (conforme à l'invention)

- 10 -

Du lait de chaux dont la concentration, exprimée en g/l de CaCO₃, est de 25, et la température initiale vaut 15,9°C, a été carbonaté par du CO₂ dont la concentration vaut 28%. Le débit de CO₂ a été réglé à 25m³/h pendant 5 minutes, puis a été réduit à 5m³/h. La carbonatation a été effectuée en présence de 10% (pourcentage relatif au CaCO₃ produit) de dioctylsulfosuccinate de sodium. La température en fin de carbonatation s'est élevée à 17,7°C. Le carbonate de calcium précipité a ensuite été séché en étuve à 75°C. Le produit obtenu, représenté à la figure 6 s'est avéré structuré à l'échelle nanométrique et constitué de nanoplaques associées en accordéons. L'épaisseur des nanoplaques est comprise entre 10 et 40 nm. La surface spécifique BET du produit a été mesurée à 9 m²/g.

RE V E N D I C A T I O N S

1. Procédé pour l'obtention de particules de carbonate de calcium précipité, structurées à l'échelle nanométrique, par carbonatation de lait de chaux, caractérisé en ce que la carbonatation est effectuée en présence d'un contrôleur de cristallisation sélectionné parmi la liste suivante : l'acide citrique dans une concentration comprise entre 5 et 15%, l'acide polyacrylique de poids moléculaire compris entre 500 et 15000, le dioctylsulfosuccinate de sodium et l'acide polyaspartique.
5
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, lorsque le contrôleur de cristallisation est de l'acide citrique, la carbonatation du lait de chaux se fait à une température variant de 5 à 8°C.
10
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le contrôleur de cristallisation est de l'acide polyacrylique.
15
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le contrôleur de cristallisation est du dioctyl sulfosuccinate de sodium.
15
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le contrôleur de cristallisation est de l'acide polyaspartique.
20
6. Particules de carbonate de calcium précipité obtenues par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisées en ce qu'elles sont constituées d'au moins une nanofibre.
20
7. Particules de carbonate de calcium précipité selon la revendication 6, caractérisées en ce que la nanofibre est du type nanochapelet.
25
8. Particules de carbonate de calcium précipité obtenues par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisées en ce qu'elles sont constituées d'au moins une nanoplaque.
25
9. Particules de carbonate de calcium précipité structurées à l'échelle nanométrique, caractérisées en ce qu'elles sont constituées de nanoplaques associées en accordéons.

- 12 -

10. Particules de carbonate de calcium précipité structurées à l'échelle nanométrique, caractérisées en ce qu'elles sont constituées de nanofibres associées en fagots.
11. Utilisation de particules de carbonate de calcium précipité obtenues par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 ou conformes à l'une quelconque des revendications 6 à 10, comme charge dans de la matière plastique.

- 1/5 -



Fig. 1

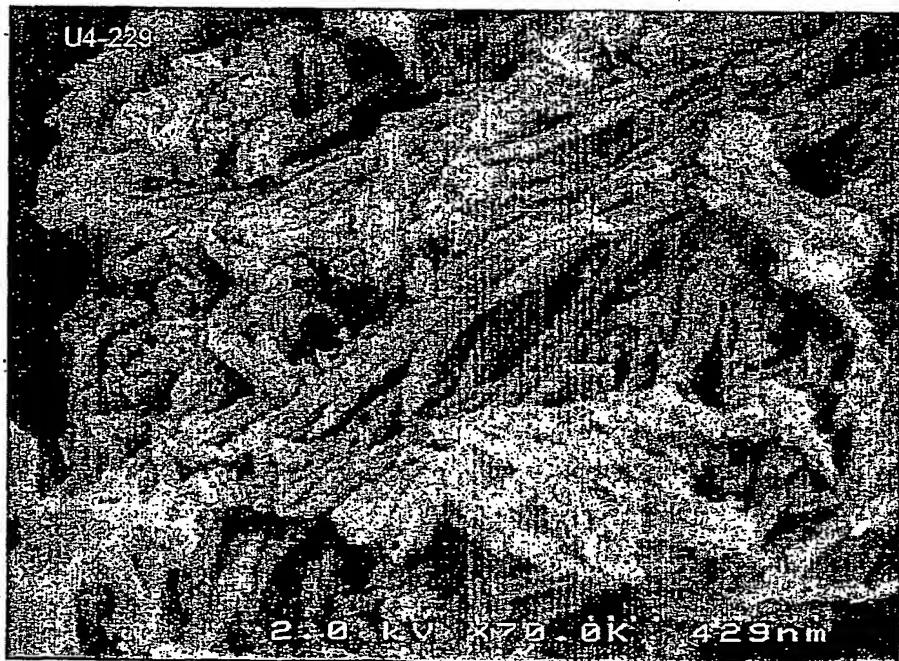


Fig. 2

- 2/5 -

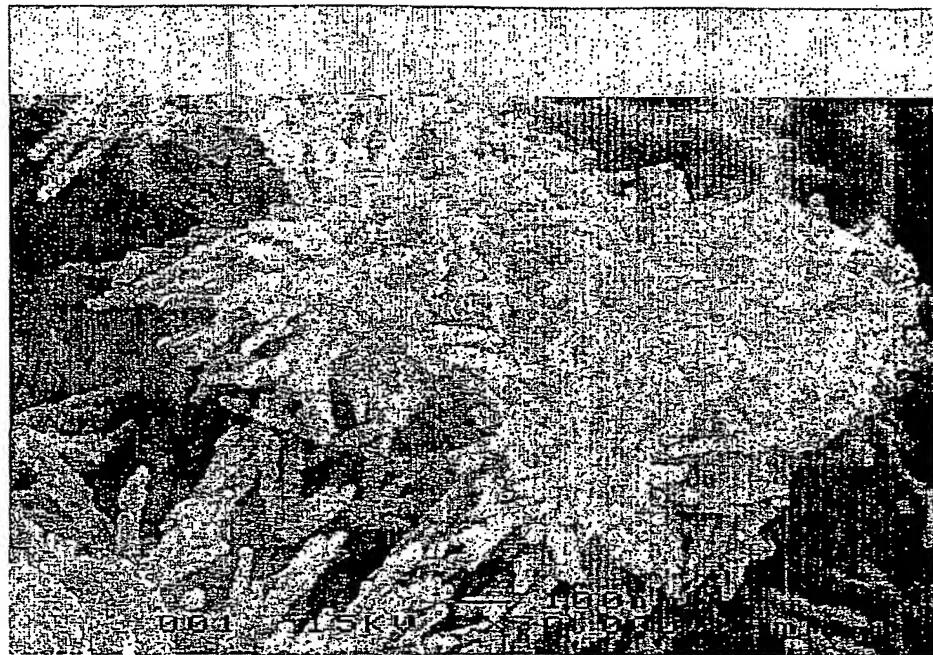


Fig. 3

- 3/5 -

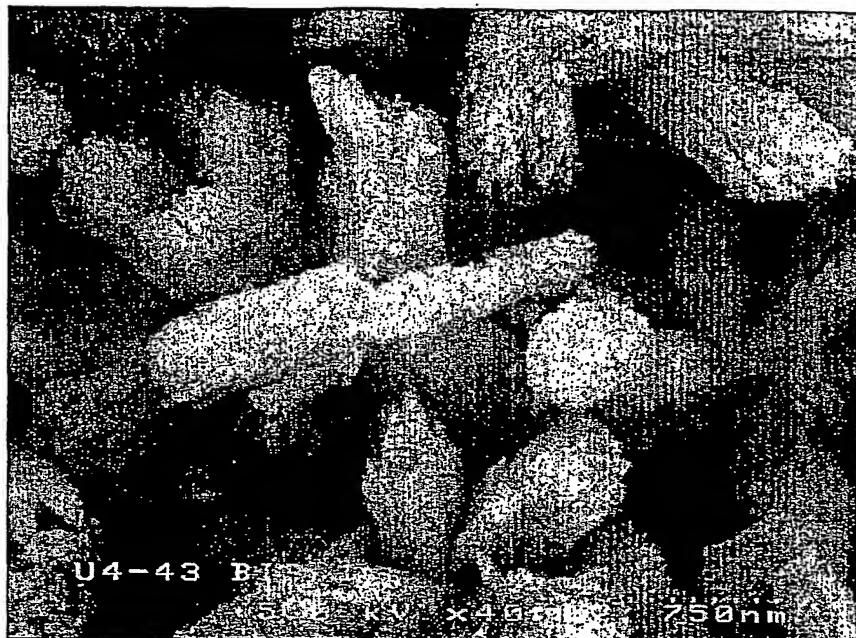


Fig. 4

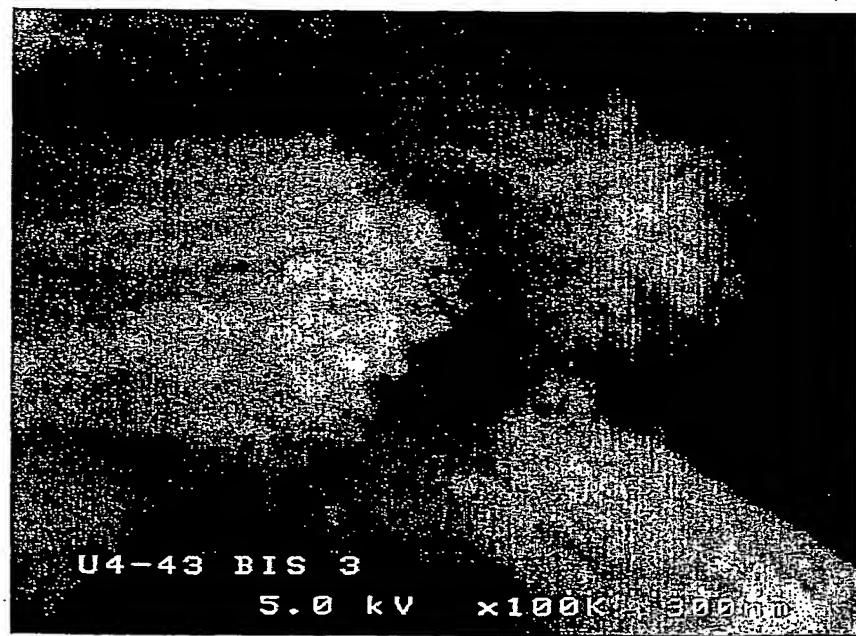


Fig.5

- 4/5 -

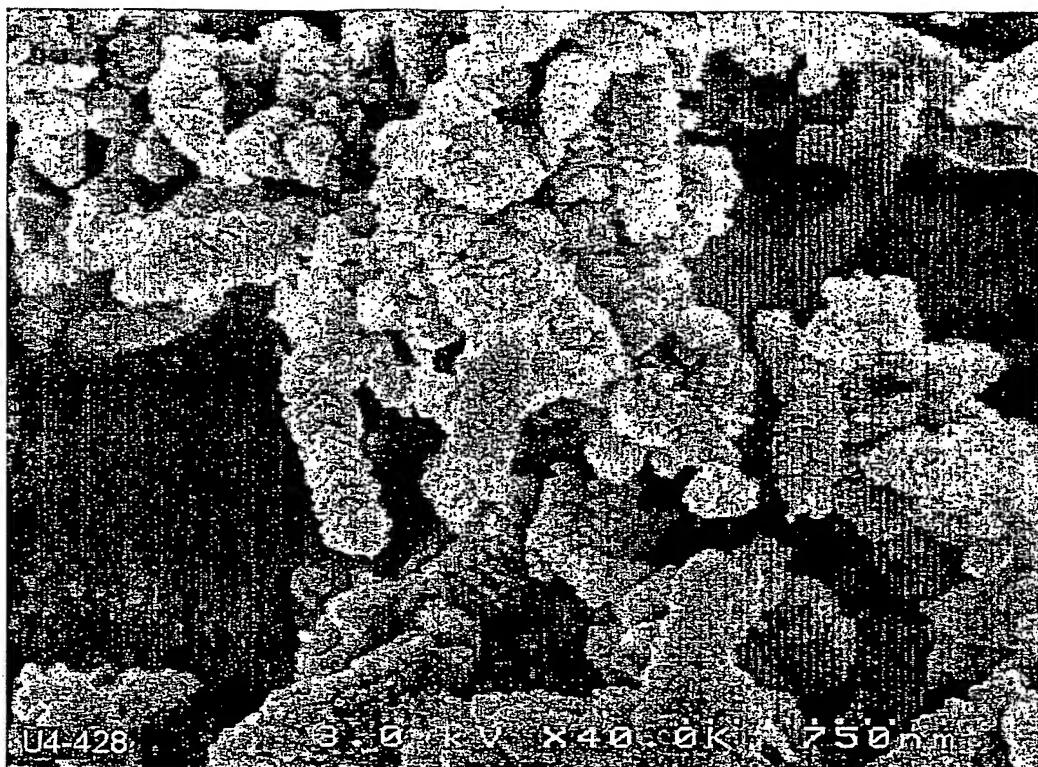


Fig. 6

- 5/5 -

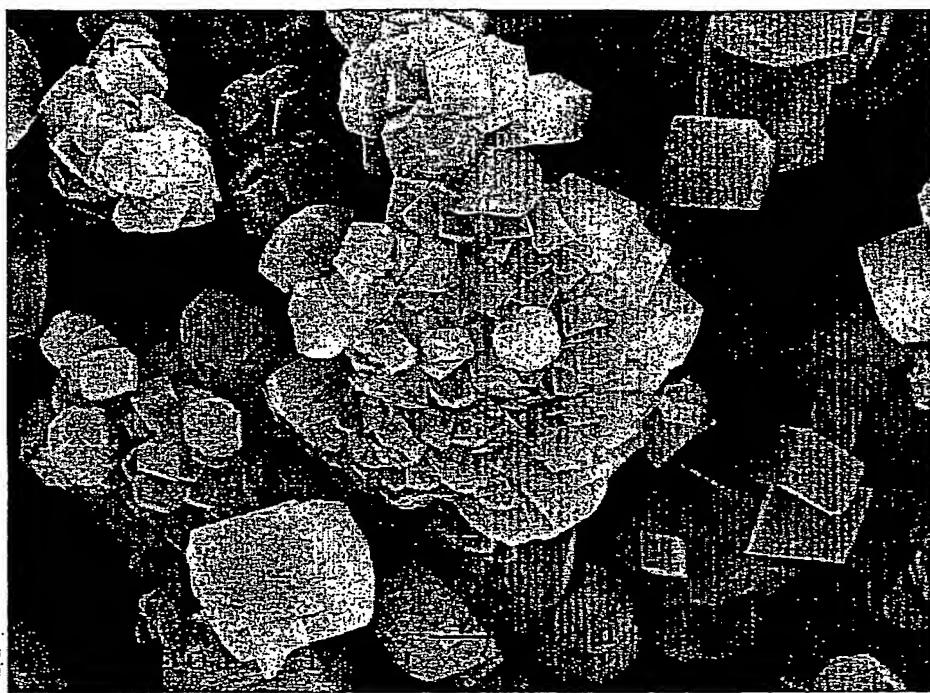


Fig. 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In tional Application No

PCT/EP 02/07490

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C01F11/18 C08K3/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHEDMinimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C01F C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 212 (C-244), 27 September 1984 (1984-09-27) & JP 59 097530 A (KOUNOSHIMA KAGAKU KOGYO KK), 5 June 1984 (1984-06-05) abstract ---	1,2,6-8, 11
X	EP 0 844 213 A (ECC INT LTD) 27 May 1998 (1998-05-27) claims 1,7,8,12,13 ---	1,3,6-8, 11
X	EP 0 468 719 A (ECC INT LTD) 29 January 1992 (1992-01-29) claims 1,3,4 ---	1,5-8,11
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

16 September 2002

Date of mailing of the International search report

23/09/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zalm, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 02/07490

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 221 146 B1 (JACKSON WILLIAM B ET AL) 24 April 2001 (2001-04-24) cited in the application column 4, line 55 -column 5, line 2; claims ---	1,2,11
A	WO 99 51691 A (ECC INT INC) 14 October 1999 (1999-10-14) claims 1,3 ---	1,2,11
A	WO 00 03949 A (UNILEVER PLC ;CHAKRABARTY DEBOJIT (IN); MAHAPATRA SAMIRAN (IN); BH) 27 January 2000 (2000-01-27) claims 1,5; figures 3A-C ---	1,2,5-7, 11
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198529 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A60, AN 1985-174454 XP002188683 & JP 60 103025 A (SHIRAISHI CHUO KENKYUSHO KK), 7 June 1985 (1985-06-07) abstract ---	1,2,6,11
X	US 5 741 471 A (DEUTSCH DONALD RICHARD ET AL) 21 April 1998 (1998-04-21)	6
A	column 3, line 47 - line 57 ---	7-10
X	US 5 750 086 A (YOU KYU JAE) 12 May 1998 (1998-05-12) column 2, line 61 - line 65 ---	9
A	US 4 157 379 A (ARIKA JUNJI ET AL) 5 June 1979 (1979-06-05) cited in the application * colonne 3, lignes 30 - 49; colonne 4, ligne 67 - colonne 5, ligne 3; revendications * ---	6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No

PCT/EP 02/07490

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
JP 59097530	A	05-06-1984	NONE		
EP 0844213	A	27-05-1998	EP	0844213 A1	27-05-1998
EP 0468719	A	29-01-1992	GB AT AU AU BR CA DE DE EP ES FI WO JP JP NZ US US	2246344 A 112538 T 632706 B2 8292991 A 9105823 A 2066655 A1 69104436 D1 69104436 T2 0468719 A1 2061184 T3 921344 A 9202457 A1 2939659 B2 5501702 T 239103 A 5558850 A 5232678 A	29-01-1992 15-10-1994 07-01-1993 02-03-1992 25-08-1992 28-01-1992 10-11-1994 09-02-1995 29-01-1992 01-12-1994 27-03-1992 20-02-1992 25-08-1999 02-04-1993 25-11-1992 24-09-1996 03-08-1993
US 6221146	B1	24-04-2001	AU CA EP JP NO WO	3378199 A 2326989 A1 1078019 A1 2002510737 T 20004947 A 9951691 A1	25-10-1999 14-10-1999 28-02-2001 09-04-2002 16-11-2000 14-10-1999
WO 9951691	A	14-10-1999	AU CA EP JP NO WO US	3378199 A 2326989 A1 1078019 A1 2002510737 T 20004947 A 9951691 A1 6221146 B1	25-10-1999 14-10-1999 28-02-2001 09-04-2002 16-11-2000 14-10-1999 24-04-2001
WO 0003949	A	27-01-2000	AU WO	4910199 A 0003949 A1	07-02-2000 27-01-2000
JP 60103025	A	07-06-1985	JP JP	1682015 C 3046404 B	31-07-1992 16-07-1991
US 5741471	A	21-04-1998	AU BR CA CN CZ EP JP NO NZ PL SK WO ZA	7682596 A 9611874 A 2239511 A1 1203566 A 9801504 A3 0866770 A1 2000502030 T 982378 A 322825 A 327057 A1 64598 A3 9720771 A1 9610019 A	27-06-1997 17-02-1999 12-06-1997 30-12-1998 11-11-1998 30-09-1998 22-02-2000 26-05-1998 30-08-1999 23-11-1998 11-01-1999 12-06-1997 05-06-1997
US 5750086	A	12-05-1998	KR	182788 B1	15-04-1999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In	International Application No
PCT/EP 02/07490	

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5750086	A		AU 691136 B2	07-05-1998
			AU 1227897 A	28-08-1997
			CA 2196123 A1	03-08-1997
			CN 1162568 A , B	22-10-1997
			GB 2309691 A , B	06-08-1997
US 4157379	A	05-06-1979	JP 1084175 C	25-02-1982
			JP 52126697 A	24-10-1977
			JP 56026613 B	19-06-1981
			DE 2716794 A1	27-10-1977
			GB 1540328 A	07-02-1979

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De la Internationale No
PCT/EP 02/07490

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C01F11/18 C08K3/26

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C01F C08K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 212 (C-244), 27 septembre 1984 (1984-09-27) & JP 59 097530 A (KOUNOSHIMA KAGAKU KOGYO KK), 5 juin 1984 (1984-06-05) abrégé ---	1,2,6-8, 11
X	EP 0 844 213 A (ECC INT LTD) 27 mai 1998 (1998-05-27) revendications 1,7,8,12,13 ---	1,3,6-8, 11
X	EP 0 468 719 A (ECC INT LTD) 29 janvier 1992 (1992-01-29) revendications 1,3,4 ---	1,5-8,11

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

16 septembre 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

23/09/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Zalm, W

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D₁ de Internationale No
PCT/EP 02/07490

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 6 221 146 B1 (JACKSON WILLIAM B ET AL) 24 avril 2001 (2001-04-24) cité dans la demande colonne 4, ligne 55 - colonne 5, ligne 2; revendications ---	1,2,11
A	WO 99 51691 A (ECC INT INC) 14 octobre 1999 (1999-10-14) revendications 1,3 ---	1,2,11
A	WO 00 03949 A (UNILEVER PLC ;CHAKRABARTY DEBOJIT (IN); MAHAPATRA SAMIRAN (IN); BH) 27 janvier 2000 (2000-01-27) revendications 1,5; figures 3A-C ---	1,2,5-7, 11
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198529 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A60, AN 1985-174454 XP002188683 & JP 60 103025 A (SHIRAISHI CHUO KENKYUSHO KK), 7 juin 1985 (1985-06-07) abrégé ---	1,2,6,11
X	US 5 741 471 A (DEUTSCH DONALD RICHARD ET AL) 21 avril 1998 (1998-04-21)	6
A	colonne 3, ligne 47 - ligne 57 ---	7-10
X	US 5 750 086 A (YOU KYU JAE) 12 mai 1998 (1998-05-12) colonne 2, ligne 61 - ligne 65 ---	9
A	US 4 157 379 A (ARIKA JUNJI ET AL) 5 juin 1979 (1979-06-05) cité dans la demande * colonne 3, lignes 30 - 49; colonne 4, ligne 67 - colonne 5, ligne 3; revendications * ---	6

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De la Internationale No

PCT/EP 02/07490

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
JP 59097530	A	05-06-1984	AUCUN		
EP 0844213	A	27-05-1998	EP 0844213 A1		27-05-1998
EP 0468719	A	29-01-1992	GB 2246344 A AT 112538 T AU 632706 B2 AU 8292991 A BR 9105823 A CA 2066655 A1 DE 69104436 D1 DE 69104436 T2 EP 0468719 A1 ES 2061184 T3 FI 921344 A WO 9202457 A1 JP 2939659 B2 JP 5501702 T NZ 239103 A US 5558850 A US 5232678 A		29-01-1992 15-10-1994 07-01-1993 02-03-1992 25-08-1992 28-01-1992 10-11-1994 09-02-1995 29-01-1992 01-12-1994 27-03-1992 20-02-1992 25-08-1999 02-04-1993 25-11-1992 24-09-1996 03-08-1993
US 6221146	B1	24-04-2001	AU 3378199 A CA 2326989 A1 EP 1078019 A1 JP 2002510737 T NO 20004947 A WO 9951691 A1		25-10-1999 14-10-1999 28-02-2001 09-04-2002 16-11-2000 14-10-1999
WO 9951691	A	14-10-1999	AU 3378199 A CA 2326989 A1 EP 1078019 A1 JP 2002510737 T NO 20004947 A WO 9951691 A1 US 6221146 B1		25-10-1999 14-10-1999 28-02-2001 09-04-2002 16-11-2000 14-10-1999 24-04-2001
WO 0003949	A	27-01-2000	AU 4910199 A WO 0003949 A1		07-02-2000 27-01-2000
JP 60103025	A	07-06-1985	JP 1682015 C JP 3046404 B		31-07-1992 16-07-1991
US 5741471	A	21-04-1998	AU 7682596 A BR 9611874 A CA 2239511 A1 CN 1203566 A CZ 9801504 A3 EP 0866770 A1 JP 2000502030 T NO 982378 A NZ 322825 A PL 327057 A1 SK 64598 A3 WO 9720771 A1 ZA 9610019 A		27-06-1997 17-02-1999 12-06-1997 30-12-1998 11-11-1998 30-09-1998 22-02-2000 26-05-1998 30-08-1999 23-11-1998 11-01-1999 12-06-1997 05-06-1997
US 5750086	A	12-05-1998	KR 182788 B1		15-04-1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

D de Internationale No
PCT/EP 02/07490

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5750086	A	AU 691136 B2 AU 1227897 A CA 2196123 A1 CN 1162568 A , B GB 2309691 A , B	07-05-1998 28-08-1997 03-08-1997 22-10-1997 06-08-1997
US 4157379	A 05-06-1979	JP 1084175 C JP 52126697 A JP 56026613 B DE 2716794 A1 GB 1540328 A	25-02-1982 24-10-1977 19-06-1981 27-10-1977 07-02-1979

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.